

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-119634**

(43)Date of publication of application : **14.05.1996**

(51)Int.Cl. **C01G 49/00**

G11B 5/706

H01F 1/11

(21)Application number : **06-330290** (71)Applicant : **mitsubishi
materials corp**

(22)Date of filing : **19.10.1994** (72)Inventor : **IGARASHI KAZUNORI
ISHIYAMA KOICHI
KOMADA KIICHI**

(54) MAGNETIC RECORDING POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain magnetic recording powder having high saturation magnetization σ_s .

CONSTITUTION: This magnetic recording powder has a compsn. consisting of, by atom, 1.0-3.0% at least one of Sr and Ba, 1.0-7.0% Zn, 1.0-70% at least one of Mg and Cu, 10.0-21.0% Cr, 57.0-61.0% O and the balance Fe with inevitable impurities and has a hexagonal W type ferrite crystal structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-119634

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00	C			
G 1 1 B 5/706				
H 0 1 F 1/11			H 0 1 F 1/ 11	Q
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平6-330290

(22)出願日 平成6年(1994)10月19日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 五十嵐 和則

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 石山 宏一

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 駒田 紀一

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁気記録粉末

(57)【要約】

【目的】 飽和磁化 σ_s の高い磁気記録粉末を提供する。

【構成】 原子%で、SrおよびBaのうち少なくとも一種：1.0～3.0%、Zn：1.0～7.0%、MgおよびCuのうち少なくとも一種：1.0～7.0%、Cr：10.0～21.0%、O：57.0～61.0%、を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有し、かつ六方晶W型フェライト結晶構造を有することを特徴とする磁気記録粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子%で、

Sr: 1.0~3.0%、

Zn: 1.0~7.0%、

MgおよびCuのうち少なくとも一種: 1.0~7.0%、

Cr: 10.0~21.0%、

O: 57.0~61.0%、を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有し、かつ六方晶W型フェライト結晶構造を有することを特徴とする磁気記録粉末。

【請求項2】 原子%で、

Ba: 1.0~3.0%、

Zn: 1.0~7.0%、

MgおよびCuのうち少なくとも一種: 1.0~7.0%、

Cr: 10.0~21.0%、

O: 57.0~61.0%、

残部: Feおよび不可避不純物からなる組成を有し、かつ六方晶W型フェライト結晶構造を有することを特徴とする磁気記録粉末。

【請求項3】 原子%で、

SrおよびBaの合計: 1.0~3.0%、

Zn: 1.0~7.0%、

MgおよびCuのうち少なくとも一種: 1.0~7.0%、

Cr: 10.0~21.0%、

O: 57.0~61.0%、を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有し、かつ六方晶W型フェライト結晶構造を有することを特徴とする磁気記録粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、磁気カード、磁気テープ、磁気ディスクなどに使用される磁気記録粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、磁気カードなど記録媒体の多様化にともない記録の消失などの事故を防ぐために高保磁力の媒体が使用される傾向にあり、保磁力(iHc) > 5 KOe以上の磁気記録粉末が必要となっている。このような磁気記録粉末は、通常の状態では記録できないので150℃のキュリー点(Tc)付近まで加熱して記録を行っている。

【0003】かかる保磁力(iHc) > 5 KOe以上であり、キュリー点(Tc) 150℃付近の磁気記録粉末として、AをSrまたはBaのうちの1種または2種とすると、

 $AO \cdot n \{ (Fe_{1-x-y}Cr_xZn_y)_2O_3 \}$

ただし、n = 5~6、xおよびyは原子比で、x = 0、

2~0.35、y = 0.35~0.45、の成分組成を持つ磁気記録粉末が知られており、この磁気記録粉末は、保磁力(iHc)およびキュリー点(Tc)が従来の磁気記録粉末とほぼ同程度であるが、飽和磁化σ、が優れており、この高い飽和磁化(σ、)を有する磁気粉末を磁気記録粉末として用いると、塗膜に含まれる磁気記録粉末量を少なくして塗膜を薄くすることができ、その分コストを下げることができるとされている(特開平6-151141号公報参照)。この磁気記録粉末は六方晶フェライトM型結晶構造を有し、成分組成を書き直すと、Sr、Baの内の1種または2種: 3.1~3.7原子%、Zn: 13.0~16.9原子%、Cr: 7.4~13.1原子%、O: 59.3~59.4原子%、残部: Fe、のごとくなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の磁気記録粉末は、飽和磁化σ、が優れており、したがって、記録出力および記録密度も一層向上し、そのためにこの従来の磁気記録粉末を用いて作製された磁気カードなど記録媒体は塗膜をかなり薄くすることができたが、近年、一人が携帯する磁気カードの数は増加の一途をたどり、磁気カードの厚さを一層薄くするよう求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、かかる観点から保磁力(iHc)およびキュリー点(Tc)を従来とほぼ同じでありながら、飽和磁化σ、が従来よりも一層優れた磁気記録粉末を開発すべく研究を行った結果、前記従来の磁気記録粉末において、SrおよびBaのうちの1種または2種、並びにZnの含有量を従来よりも少なくし、さらにMgおよびCuのうちの1種または2種を添加すると、結晶構造が六方晶フェライトW型結晶構造となり、従来の六方晶フェライトM型結晶構造の磁気記録粉末と比べて保磁力(iHc)およびキュリー点(Tc)が従来の磁気記録粉末とほぼ同程度であるが、飽和磁化σ、が一層高くなる、という知見を得たのである。

【0006】この発明は、かかる知見にもとずいてなされたものであって、原子%で、SrおよびBaのうち少なくとも一種: 1.0~3.0%、Zn: 1.0~7.0%、MgおよびCuのうち少なくとも一種: 1.0~7.0%、Cr: 10.0~21.0%、O: 57.0~61.0%、を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有し、かつ六方晶W型フェライト結晶構造を有する磁気記録粉末に特徴を有するものである。

【0007】この磁気記録粉末のSrおよびBaのうち少なくとも一種を上記のごとく限定したのは、SrおよびBaのうち少なくとも一種が1.0~3.0%の範囲を外れると六方晶W型フェライト結晶構造とならず、結果としてキュリー点(Tc)が高くなり、保磁力(iHc)が低下するので好ましくないからである。Srおよ

びBaのうち少なくとも一種の含有量の一層好ましい範囲は2.0~2.5%である。

【0008】この磁気記録粉末のZn含有量を1.0~7.0%に限定したのは、1.0%未満ではキュリー点(Tc)が高くなり、飽和磁化 σ 、が低下するが、7.0%を越えると飽和磁化 σ 、および保磁力(iHc)が低下するので好ましくないからである。Zn含有量の一層好ましい範囲は1.5~4.5%である。

【0009】この磁気記録粉末のMgおよびCuのうち少なくとも一種の含有量を1.0~7.0%に限定したのは、1.0%未満ではキュリー点(Tc)が高くなり、飽和磁化 σ 、が低下するが、7.0%を越えると飽和磁化 σ 、および保磁力(iHc)が低下するので好ましくないからである。MgおよびCuのうち少なくとも一種の含有量の一層好ましい範囲は1.5~4.5%である。

【0010】この磁気記録粉末のCr含有量を10.0~21.0%に限定したのは、10.0%未満では、キュリー点(Tc)が高くなり、保磁力(iHc)が低下するが、21.0%を越えると飽和磁化 σ 、が低下するので好ましくないからである。Cr含有量の一層好ましい範囲は15.0~20.0%である。

【0011】この磁気記録粉末の酸素含有量を57.0~61.0%に限定したのは、この範囲を外れると飽和磁化 σ 、および保磁力(iHc)が低下するので好ましくないからである。酸素含有量の一層好ましい範囲は58.0~60.0%である。

【0012】この発明の磁気記録粉末は、BaCO₃、またはSrCO₃、粉末、Cr₂O₃、粉末、ZnO粉末、MgO粉末、CuO粉末およびFe₂O₃、粉末を所定量配

合し、混合粉碎したのち、大気または酸化性雰囲気中、温度：1450~1650℃、3~10時間保持の条件で仮焼し、得られた仮焼体をボールミルまたはアトライターにより粉碎したのち、大気または酸化性雰囲気中、温度：1550~1650℃、3~10時間保持の条件で焼成し、さらに微粉碎した後大気中において、温度：500~1200℃、3~10時間保持の条件でアニールすることにより製造される。

【0013】

10 【実施例】原料粉末として、平均粒径：1~3 μ mの範囲内のBaCO₃、粉末、SrCO₃、粉末、Cr₂O₃、粉末、ZnO粉末、MgO粉末、CuO粉末およびFe₂O₃、粉末を用意した。

【0014】これら原料粉末を表1~表4に示される割合で配合し、ボールミルに充填し、1時間混合粉碎したのち、電気炉を用い、大気中、温度：1600℃、5時間保持の条件で仮焼し、得られた仮焼体をアトライターにより3時間粉碎したのち、さらに電気炉を用い、大気中、温度：1600℃、5時間保持の条件で本焼成し、この焼成体を回転式ボールミルにより100時間微粉碎し、さらに、大気中、温度：1000℃、5時間保持してアニールを行ない、表5~表8に示される成分組成の本発明磁気記録粉末1~35、比較磁気記録粉末1~14および従来磁気記録粉末1~5を製造した。

【0015】これら磁気記録粉末の保磁力(iHc)、キュリー点(Tc)および飽和磁化(σ 、)を測定し、これらの測定値を表5~表8に示した。

【0016】

【表1】

磁気記録 粉 末		配 合 組 成 (重量%)						
		SrCO_3	BaCO_3	MgO	CuO	ZnO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
本 発 明	1	5.0	—	1.5	3.0	5.0	46.5	39.0
	2	6.5	—	1.5	3.0	5.0	46.5	37.5
	3	8.0	—	1.5	3.0	5.0	46.0	36.5
	4	—	5.5	1.5	3.0	5.0	47.5	37.5
	5	—	8.5	1.5	3.0	5.0	45.5	36.5
	6	—	10.0	1.5	3.0	5.0	45.5	35.0
	7	3.0	4.5	2.0	—	5.0	47.5	38.0
	8	3.5	4.0	3.0	—	5.0	46.5	38.0
	9	3.5	4.5	5.0	—	5.5	48.5	33.0
	10	3.5	4.5	—	4.0	5.0	45.0	38.0
	11	3.5	5.0	—	6.5	5.0	48.0	34.0
	12	3.5	4.5	—	9.5	5.0	47.0	30.5
	13	3.5	4.5	1.5	3.5	5.0	46.5	35.5

【0017】

【表2】

固 体 配 粉		配 合 組 成 (重量%)						
		SrCO ₃	BaCO ₃	MgO	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
本 発 明	14	3.0	4.5	2.0	—	2.0	44.0	44.5
	15	3.0	3.5	1.5	—	3.0	45.0	44.0
	16	3.0	4.5	1.0	—	4.0	44.0	43.5
	17	3.0	4.0	—	3.5	2.0	43.5	44.0
	18	3.5	4.0	—	3.0	3.0	44.0	42.5
	19	3.0	4.0	—	2.0	4.0	43.5	43.5
	20	2.5	3.5	1.0	2.0	2.0	43.5	45.5
	21	3.5	5.0	1.5	3.0	5.0	35.0	47.0
	22	3.0	4.5	1.5	3.0	5.0	46.0	37.0
	23	3.5	4.5	1.5	3.0	5.0	55.5	27.0
	24	3.5	4.5	1.5	3.0	5.0	45.0	37.5
	25	4.0	4.0	1.5	3.0	5.0	46.0	36.5
	26	3.5	4.5	1.5	3.0	5.0	48.0	34.5

【0018】

【表3】

磁気配粉 粉末		配 合 組 成 (重量%)						
		SrCO_3	BaCO_3	MgO	CuO	ZnO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
本 発 明	27	5.5	—	1.5	3.0	5.0	48.5	38.5
	28	—	7.5	1.5	3.0	5.0	46.0	37.0
	29	3.5	4.5	3.0	—	4.5	47.5	37.0
	30	3.5	4.0	—	5.5	5.0	45.5	38.5
	31	3.0	4.0	1.5	3.0	5.5	46.0	37.0
	32	3.5	4.0	1.5	3.0	6.0	47.0	35.0
	33	3.5	4.5	1.5	3.0	4.5	40.0	43.0
	34	3.0	4.5	2.0	3.0	5.0	49.0	33.5
	35	3.0	4.5	1.5	3.0	5.0	44.5	38.5
比 較	1	2.0	—	1.5	3.5	6.0	48.0	39.0
	2	11.5	—	1.5	3.0	6.0	46.0	32.0
	3	—	2.5	1.5	3.0	6.0	47.0	40.0
	4	—	15.0	1.5	3.0	5.5	45.5	29.5
	5	3.0	4.0	0.5	—	5.5	44.0	43.0

【0019】

【表4】

電氣配粉 粉 末		配 合 組 成 (重量%)						
		SrCO ₃	BaCO ₃	MgO	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
比 較	6	3.0	5.0	7.0	-	6.5	52.0	26.5
	7	3.0	4.5	-	0.5	5.5	44.5	42.0
	8	3.5	4.0	-	13.5	6.0	48.0	25.0
	9	3.5	4.5	1.5	3.0	6.0	24.5	57.0
	10	3.0	3.5	1.5	3.0	5.5	58.0	25.5
	11	3.0	4.0	1.5	3.0	5.5	43.5	39.5
	12	3.5	4.0	2.0	3.0	6.0	50.5	31.0
	13	2.5	4.5	1.5	3.0	0.5	44.0	44.0
	14	3.0	4.5	1.5	3.0	12.0	49.0	27.0
	1	-	12.5	-	-	22.5	28.5	36.5
從 來	2	9.5	-	-	-	23.0	27.0	40.5
	3	9.5	-	-	-	23.5	29.5	37.5
	4	-	12.5	-	-	22.5	26.0	39.0
	5	9.0	-	-	-	23.5	27.5	40.0

【0020】

* * 【表5】

電氣配粉 粉 末		成 分 組 成 (原子%)								電 氣 特 性		
		Sr	Ba	Mg	Cu	Zn	Cr	O	Fe+不純物	σ_s (mA/g)	Hc (kOe)	Tc (°C)
本 発 明	1	1.8	-	2.2	2.3	3.5	17.2	59.2	残	30.7	7.2	155
	2	2.4	-	2.3	2.2	3.5	17.4	58.9	残	31.2	7.9	150
	3	3.0	-	2.3	2.3	3.4	17.3	58.8	残	30.3	6.9	155
	4	-	1.6	2.1	2.3	3.6	17.8	59.3	残	29.8	7.0	155
	5	-	2.5	2.2	2.1	3.4	17.4	59.0	残	30.9	8.2	150
	6	-	3.0	2.3	2.3	3.4	17.5	58.8	残	29.4	6.5	150
本 発 明	7	1.2	1.3	3.0	-	3.5	17.9	59.4	残	29.5	7.1	155
	8	1.3	1.2	4.5	-	3.5	17.2	59.0	残	32.0	7.6	150
	9	1.2	1.2	7.0	-	3.5	17.3	58.5	残	29.9	6.5	150
	10	1.3	1.3	-	2.8	3.5	17.4	59.3	残	29.3	7.7	155
	11	1.2	1.4	-	4.6	3.4	17.6	59.1	残	31.0	8.4	155
	12	1.2	1.3	-	6.7	3.5	17.6	58.8	残	29.1	6.9	150
	13	1.3	1.3	2.3	2.4	3.5	17.4	59.0	残	31.2	8.6	150

【0021】

【表6】

磁気記録 粉末		成 分 組 成 (原子%)								磁 気 特 性		
		Sr	Ba	Mg	Cu	Zn	Cr	O	Fe+不純物	σ_s (mT/g)	Hc (kOe)	Tc (°C)
本	14	1.1	1.3	2.9	-	1.6	17.3	59.2	残	30.2	7.7	150
	15	1.2	1.0	2.2	-	2.2	17.6	59.3	残	31.0	7.2	150
	16	1.2	1.3	1.4	-	3.0	17.5	59.2	残	29.9	6.8	150
	17	1.2	1.3	-	2.8	1.5	17.5	59.0	残	29.7	8.1	150
	18	1.3	1.3	-	2.2	2.3	17.6	59.0	残	30.5	7.6	155
	19	1.2	1.2	-	1.6	3.0	17.3	59.1	残	30.6	7.0	150
発	20	1.0	1.0	1.5	1.4	1.4	17.4	58.8	残	31.9	7.9	155
	21	1.2	1.4	2.2	2.3	3.6	13.3	58.8	残	32.2	6.5	155
	22	1.0	1.3	2.3	2.3	3.4	17.5	58.8	残	31.5	7.7	150
明	23	1.3	1.3	2.3	2.2	3.5	20.6	59.2	残	29.8	9.0	140
	24	1.2	1.3	2.3	2.4	3.5	17.4	58.1	残	30.5	7.2	150
	25	1.4	1.2	2.1	2.2	3.5	17.4	59.1	残	31.3	7.9	155
	26	1.3	1.3	2.3	2.2	3.5	17.5	60.0	残	30.1	6.8	155

【0022】

* * 【表7】

磁気記録 粉末		成 分 組 成 (原子%)								磁 気 特 性		
		Sr	Ba	Mg	Cu	Zn	Cr	O	Fe+不純物	σ_s (mT/g)	Hc (kOe)	Tc (°C)
本 発 明	27	2.1	—	2.3	2.2	3.4	17.3	59.0	残	30.8	7.5	150
	28	—	2.2	2.1	2.3	3.4	17.7	58.8	残	30.6	7.6	150
	29	1.3	1.3	4.0	—	3.2	17.8	59.1	残	31.1	7.2	150
	30	1.3	1.2	—	4.0	3.5	17.5	59.1	残	29.9	8.0	150
	31	1.2	1.2	2.2	2.1	3.8	17.4	58.9	残	31.8	7.8	150
	32	1.3	1.2	2.3	2.2	4.3	17.5	59.0	残	32.5	7.5	150
	33	1.3	1.3	2.4	2.1	3.2	15.0	59.1	残	31.7	7.2	150
	34	1.2	1.3	2.5	2.1	3.4	18.5	58.7	残	31.0	8.3	145
比 較	35	1.2	1.4	2.2	2.3	3.7	17.8	57.1	残	29.7	6.9	150
	1	*0.8	—	2.2	2.3	4.0	17.6	59.6	残	27.4	6.2	175
	2	*4.4	—	2.3	2.3	4.0	17.3	58.4	残	25.5	6.0	170
	3	—	*0.7	2.3	2.1	4.0	17.4	59.5	残	27.1	5.8	180
	4	—	*4.5	2.3	2.2	4.0	17.7	58.5	残	25.2	6.4	170
	5	1.2	1.2	*0.5	—	4.0	17.4	59.4	残	23.7	6.0	180

(*印は、この発明の範囲外の値を示す)

【0023】

【表8】

磁気記録 粉末		成分組成 (原子%)								磁気特性		
		Sr	Ba	Mg	Cu	Zn	Cr	O	Fe+不純物	σ_s (m/g)	Hc (kOe)	Tc (°C)
比較	6	1.1	1.3	*8.8	-	4.0	17.8	58.2	残	25.0	3.8	145
	7	1.3	1.3	-	*0.5	4.0	17.6	59.6	残	23.9	7.4	175
	8	1.3	1.1	-	*9.2	4.0	17.4	58.3	残	24.4	3.7	140
	9	1.4	1.3	2.3	2.3	4.2	*9.1	59.3	残	33.0	4.8	180
	10	1.1	1.0	2.0	2.0	3.8	*22.0	58.7	残	24.6	10.2	125
	11	1.2	1.2	2.3	2.3	4.0	17.3	*56.8	残	27.6	4.5	150
	12	1.3	1.1	2.3	2.1	4.0	17.5	*61.5	残	26.9	4.8	155
	13	1.1	1.3	2.4	2.1	*0.5	17.3	58.7	残	24.3	7.0	180
	14	1.2	1.3	2.2	2.2	*8.0	17.7	58.3	残	26.5	3.7	145
	1	-	3.4	-	-	14.9	10.1	59.3	残	26.5	7.6	150
従来	2	3.4	-	-	-	14.9	9.3	59.3	残	27.5	9.6	160
	3	3.4	-	-	-	14.9	10.1	59.3	残	28.2	9.5	150
	4	-	3.4	-	-	14.9	9.3	59.3	残	27.6	7.7	160
	5	3.1	-	-	-	15.0	9.4	59.4	残	28.7	9.2	160

(*印は、この発明の範囲外の値を示す)

【0024】

【発明の効果】表5～表8に示される結果から、本発明磁気記録粉末1～35は、従来磁気記録粉末1～5に比べて、保磁力(iHc)およびキュリー点(Tc)は、ほぼ同等であるが、従来磁気記録粉末1～5よりも飽和磁化(σ_s)が一層優れていることが分かる。しかし、この発明の範囲外の値(表において、この発明の範囲外の値に*印を付して示した。)を有する比較磁気記録粉

末1～14は、保磁力(iHc)、キュリー点(Tc)および飽和磁化(σ_s)のうちいずれかが好ましくない値を示すことが分かる。

【0025】したがって、この発明の磁気記録粉末を磁気カード、磁気テープ、磁気ディスクなどに使用すると、磁気記録粉末の使用量を従来よりもさらに少なくしかも薄くすることができるなどの優れた効果を奏するものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.